

0723401 -1

Казанский государственный университет

---

На правах рукописи

Собанов Антон Александрович

**СИНТЕЗ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ(II) И ПАЛЛАДИЯ(II) НА  
ОСНОВЕ 1,4,7-ТРИАЗАЦИКЛОНОНАНА И ИХ РЕАКЦИОННАЯ  
СПОСОБНОСТЬ В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО  
ПРИСОЕДИНЕНИЯ ПРОТОНА И ГАЛОГЕНАЛКАНОВ**

02.00.03 - органическая химия

**Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук**

Казань – 2001

Работа выполнена на кафедре органической химии Казанского государственного университета.

Научный руководитель:

доктор химических наук,  
А.Н. Ведерников

Официальные оппоненты:

чл.-корр. РАН, доктор химических наук, О.Г. Синяшин;  
доктор химических наук,  
профессор А.М. Кузнецов

Ведущая организация:

химический факультет  
Московского государственного  
университета им. М.В. Ломоносова

Защита диссертации состоится « 13 » сентября 2001 года в 14<sup>00</sup> часов на заседании диссертационного совета К 212.081.04 в Казанском государственном университете (г. Казань, ул. Кремлевская, 18, КГУ, Бутлеровская аудитория).

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке университета.

Отзывы на автореферат просим присылать по адресу: 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18, Научная часть КГУ.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА  
КФУ



Автореферат разослан « 30 » июля 2001 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
кандидат химических наук

А.Г. Зазыбин

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования. Комплексы переходных металлов платиновой группы зарекомендовали себя как эффективные катализаторы органических реакций, найдя широкое применение как в основном промышленном, так и в лабораторном органическом синтезе. С их помощью удается проводить трудноосуществимые, порой уникальные для классической органической химии превращения, обеспечивать их протекание с высокой селективностью и в мягких условиях.

Особенно перспективной и привлекательной в практическом плане является функционализация инертных C-H связей, непременно сохраняющая свое актуальнейшее значение до тех пор, пока парафины являются исходным сырьем в технологической цепочке производства большинства синтетических продуктов. Открытие в конце 60-х годов группой Шилова реакций активации C-H связей алканов при участии комплексов платины(II) проторило дорогу новому направлению исследований, направленных на поиск более доступных и изящных способов активации парафинов, чем «классические» радикальное галогенирование и окисление, реакции типа Фентона или окисление в присутствии биомиметических катализаторов. В 80<sup>е</sup> годы были найдены и разработаны системы на основе комплексов рутения(0), осмия(0), иридия(I), родия(I) и платины(0), способные расщеплять C-H связи по схеме окислительного присоединения.

Вместе с тем, открытие большинства катализируемых металлокомплексами переходных металлов реакций, особенно в работах раннего периода, не явилось результатом целенаправленных, систематических, в том числе теоретических исследований. Изменению сложившейся ситуации должно способствовать целенаправленное изучение механизмов реакций, исследование интермедиатов, нахождение путей управления активностью и селективностью через понимание роли состава и строения металлокомплексов, позволяющее более осознанно подбирать катализаторы для осуществления химических превращений того или иного типа. Перспективным представляется применение современных методов теоретического, прежде всего квантовохимического, исследования, уровень развития которого в настоящее время сделал его инструментом доступным и эффективным. Появившиеся в последние годы обобщения открывают возможность подбора состава и структуры металлокомплекса для каталитических и стехиометрических реакций с органическими молекулами, в частности для активации и функционализации углеводородов, позволяют строить конкретные предположения и прогнозы.

Целью настоящей работы является экспериментальная проверка существующих теоретических прогнозов, предсказывающих способность fac-хелатирующих тридентатных лигандов, в частности, лигандов семейства 1,4,7-триазациклонона, стабилизировать соединения высоковалентных платиновых металлов с конфигурацией  $d^6$ , такие как диалкилгидридные и триалкильные производные палладия(IV) и платины(IV). На основании теоретического и экспериментального анализа реакционной способности

полученных новых соединений названных классов рассмотрение их способности служить стабильными моделями интермедиатов стехиометрических и каталитических органических реакций функционализации углеводов и кросс-сочетания.

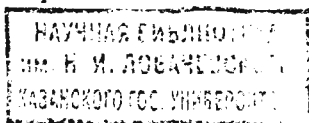
Научная новизна. Экспериментально обнаружена способность лигандов ряда 1,4,7-триазациклононана к стабилизации комплексов диметилгидридоплатины(IV) и триалкилпалладия(IV). Показана способность указанных соединений служить модельными интермедиатами в реакциях кросс-сочетания (палладий) и активации алканов (платина). На основании расчетных и экспериментальных данных предсказана возможность получения стабильных алкилгидридных комплексов палладия с низкоосновными тридентатными *fac*-хелатирующими лигандами. Получен и охарактеризован ряд новых, в том числе липофильных, соединений платины и палладия с лигандами ряда 1,4,7-триазациклононана. Предложена новая методика синтеза остова 1,4,7-триазациклононана. Обнаружен первый пример окислительного присоединения N-H связи иона 1,4,7-триазациклононана к атому платины (II), ведущего к гидридодиметильному производному (1,4,7-триазациклононан)платины(IV). Продемонстрирована работоспособность квантовохимических методов теории функционала плотности (PBE/SBK) и *ab initio* (MP2/SBK) для удовлетворительного количественного описания геометрических параметров изученных металлокомплексов.

Практическая значимость. Предложена новая методика синтеза остова 1,4,7-триазациклононана исходя из этилендиамина и диэтианоламина. Подобраны оптимальные условия для синтеза диалогенидных и диметильных комплексов Pt(II) и Pd(II) с лигандами на основе 1,4,7-триазациклононана. Синтезированы ранее неизвестные, рекордно термически устойчивые триалкильные комплексы Pd(IV). Впервые получен стабильный липофильный диметилгидридный комплекс Pt(IV) на основе 1,4,7-триизопропил-1,4,7-триазациклононана. Предложен принципиально новый, более удобный путь синтеза диметилгидридных комплексов платины(IV) исходя из тривиальных комплексов диметилплатины(II) с диалкилсульфидными лигандами и протонированного N-донорного лиганда.

Работа выполнена на кафедре органической химии Казанского государственного университета в 1998-2001 гг., является частью исследований по научному направлению химического факультета «Строение, синтез и реакционная способность органических, элементарноорганических и координационных соединений», часть исследований была проведена в институте металлорганической химии университета г. Дюйсбург (Германия). Работа поддержана РФФИ (проекты 97-03-33120а, 01-03-32692а), Немецкой Службой Академических Обменов (DAAD) (стипендия A/99/41055).

Публикации. По материалам диссертации опубликованы 2 статьи и тезисы 3 докладов.

Апробация диссертации. Результаты работы докладывались и обсуждались на VI Всероссийской конференции по металлорганической химии, посвященной 100-летию со дня рождения академика А.Н. Несмеянова (Москва,



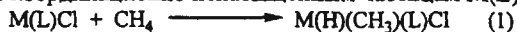
1999), Международной научной конференции «Reaction Mechanisms and Organic Intermediates», посвященной 140-летию теории химического строения (Санкт-Петербург, 2001).

Структура работы. Диссертация изложена на 196 страницах, содержит 6 таблиц, 43 рисунка, список литературы включает в себя 162 ссылки. Работа содержит пять глав, введение, раздел «Основные результаты и выводы» и список цитируемой литературы. В первой главе освещается роль комплексов Pt и Pd в реакциях активации C-H и C-C связей, конкретизируется цель и выбираются объекты настоящего исследования. Во второй главе проводится обзор работ, посвященных методам синтеза и стабильности алкильных комплексов платины и палладия с полидентатными лигандами, а также обзор известных комплексов платины и палладия с лигандами на основе 1,4,7-триазабициклонона. В третьей главе излагаются принципы синтеза лигандов на основе 1,4,7-триазабициклонона, диметильных и диалогенидных комплексов двухвалентных платины и палладия, изучаются реакции обмена лигандов и окислительного присоединения к комплексам Pt и Pd. В четвертой главе на основе методов квантовомеханического моделирования описаны структура полученных соединений, спрогнозирован ряд их свойств. В пятой главе приводится описание методик выполненных экспериментов.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Комплексы платины(II) и палладия(II), играющие важную роль в каталитической и стехиометрической химии реакций образования и распада C-H и C-C связей, были выбраны в качестве объекта исследования настоящей работы. Многими авторами неоднократно предполагалось образование органических производных этих элементов в степени окисления (IV) в качестве нестойких интермедиатов ряда отмеченных реакций. Важным фактором управления такими превращениями является знание связи между строением и способностью металлокомплекса вступать в реакции окислительного присоединения реагентов к атому металла в степени окисления (II).

Ранее в Казанском университете была выдвинута, теоретически проанализирована и подтверждена большим массивом неэмпирических квантовохимических расчетов гипотеза о стабилизации высоковалентных состояний платиновых металлов полидентатными *fac*-хелатирующими лигандами. На примере окислительного присоединения метана к 16-электронным координационно ненасыщенным частицам  $M(L)Cl$



была оценена экзотермичность реакции (1) для широкого ряда азот-, сера- и фосфорсодержащих лигандов (L) различной дентатности, характеризующихся различными геометрическими параметрами координационного узла ( $M = Rh^I$ ,  $Pd^{II}$ ,  $Ir^I$  и  $Pt^{II}$ ) (Ведерников А.Н., Шапов Г.А., Соломонов Б.Н. ЖОХ, 1999, т. 69, с. 1144; Рос.Хим.Журн., 1999, т. 43, с. 22).

Согласно сделанным выводам, одной из групп наиболее стабильных комплексов высоковалентных платиновых металлов с конфигурацией электронной оболочки  $d^6$ , в частности, платины(IV) и палладия(IV), являются производные 1,4,7-триазаациклононана-2,5,8-триена. Моделируемый им 1,4,7-триазаациклононан ранее успешно применялся в качестве хелатирующего лиганда в комплексах с другими переходными металлами.

В рамках настоящего исследования была экспериментально оценена способность 1,4,7-триазаациклононана (тасп) к стабилизации высоковалентных комплексов гидридодиметилплатины(IV) и триалкилпалладия(IV). Кроме того, строение, стабильность и возможные направления распада этих частиц были проанализированы методами неэмпирической квантовой химии.

Основным методом синтеза остова 1,4,7-триазаациклононана на сегодняшний день является циклизация по методу Richman'a и Atkins'a *n*-толуолсульфонильных производных этиленгликоля и 1,4,7-триазагептана. Нами была разработана и описана методика синтеза исходя из более доступных диганоламина и этилендиамина, проведено ее сравнение со стандартной. Модернизация литературной методики синтеза 1,4,7-триизопропил-1,4,7-триазаациклононана (тасп- $Pr_3$ ), позволила увеличить его выход при одновременном упрощении процедуры проведения путем исключения стадии выделения лиганда в виде соли.

## 1. Синтез комплексов двухвалентных платины и палладия с лигандами на основе 1,4,7-триазаациклононана

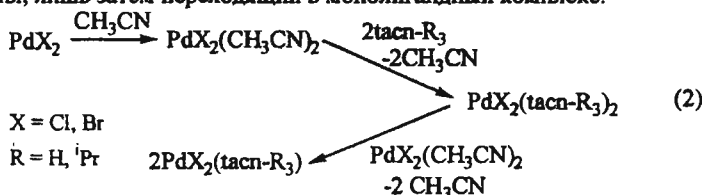
Получены, охарактеризованы и исследованы в реакциях с протонодонорами и электрофилами неизвестные ранее дигалогенидные и диметилные комплексы палладия(II) с 1,4,7-триазаациклононаном,  $PdX_2(tacn)$  ( $X = Cl, Br, I, Me$ ), комплексы дихлоропалладия(II) с 1,4,7-триизопропил-1,4,7-триазаациклононаном,  $PdCl_2(tacn-^iPr_3)_n$  ( $n = 1, 2$ ), а также дихлоридный и диметилный платиновые аналоги,  $PtX_2(tacn-^iPr_3)_2$  ( $X = Cl, Me$ ).

При этом галогенидные комплексы представляли интерес как наименее нуклеофильные партнеры в реакциях с выбранными электрофилами, а диметилные – как наиболее реакционноспособные.

В качестве основного метода синтеза перечисленных соединений были выбраны реакции обмена лигандов в координационной сфере этих металлов. Изученные реакции обмена лигандов представляют также и самостоятельный интерес, поскольку они являются элементарными стадиями большинства каталитических процессов с участием комплексов переходных металлов и должны учитываться при разработке каталитических реакций.

Дигалогенидные комплексы палладия(II)  $PdX_2(tacn)$  ( $X = Cl, Br$ ),  $PdCl_2(tacn-^iPr_3)_n$  ( $n = 1, 2$ ), полученные из бисацетонитрильных производных дигалогенопалладия(II) (схема 2;  $PdI_2(tacn)$  синтезирован по реакции  $K_2[PdI_4]$  с

(tасn), были выделены в свободном виде с хорошим выходом. Соединения охарактеризованы методами ЯМР на ядрах протона и углерода, двумерным ЯМР, ИК- и масс-спектропией, элементного анализа. Структура  $\text{PdCl}_2(\text{tасn-}^i\text{Pr}_3)$  установлена методом рентгено-структурного анализа. На примере комплексов с 1,4,7-триизопропил-1,4,7-триазабициклононаном было показано (схема 2), что в ходе вытеснения ацетонитрильного лиганда первоначально образуется комплекс, содержащий 2 молекулы хелатирующего лиганда на 1 атом палладия, лишь затем переходящий в монолигандный комплекс.

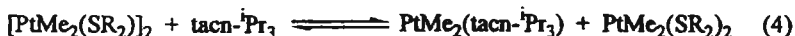


Комплекс  $\text{PdCl}_2(\text{tасn-}^i\text{Pr}_3)$  обнаруживает прекрасную для соединений дигалогенопалладия растворимость в органических средах (например, в ацетонитриле свыше 80 г/л). Это свойство, наряду с его термической стабильностью, позволяет рассматривать его как потенциальный катализатор органических реакций, включающих стадию окислительного присоединения реагентов к комплексу Pd(II). Синтезированные комплексы дигалогенопалладия с незамещенным tасn интересны с точки зрения их дальнейшего использования в качестве исходных для получения различных диалкильных, силлильных и других родственных производных палладия.

Диметильные комплексы палладия(II) с 1,4,7-триазабициклононаном и платины(II) с 1,4,7-триизопропил-1,4,7-триазабициклононаном были получены в результате равновесных реакций обмена лигандов с диметил(N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин)палладием(II) (схема 3) и тетраметилбис(диметилсульфид)диплатины(II) (схема 4), соответственно.



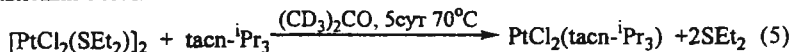
$$K = \frac{[\text{PdMe}_2(\text{tасn})] \cdot [\text{tmeda}]}{[\text{PdMe}_2(\text{tmeda})] \cdot [\text{tасn}]} \quad \begin{array}{l} \text{в бензоле-d}_6: 1.3 \pm 0.2 \text{ (за 10-30 мин. r.t.)} \\ \text{в ДМСО-d}_6: 2.7 \pm 0.1 \end{array}$$



$$K = \frac{[\text{PtMe}_2(\text{tасn-}^i\text{Pr}_3)] \cdot [\text{PtMe}_2(\text{SR}_2)_2]}{([\text{PtMe}_2\text{SR}_2]_2) \cdot [\text{tасn-}^i\text{Pr}_3]} \quad \begin{array}{l} \text{R = Me: } >64 \text{ (за 18 час. r.t.)} \\ \text{R = Et: } 0.2 \text{ (за 7 сут. r.t.)} \end{array}$$

Продукты реакций (3-4) были охарактеризованы методами спектроскопии ЯМР и без выделения использованы для осуществления дальнейших превращений. В ходе экспериментов определено время, необходимое для достижения равновесия, оценены величины констант равновесия лигандного обмена.

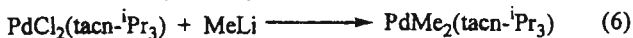
Реакция лигандного обмена между тетрахлоробис(диметилсульфид)диплатиной(II) и 1,4,7-триизопропил-1,4,7-триазациклононаном отличается значительно более низкой скоростью в сравнении с метильным аналогом:



Стерическая загруженность 1,4,7-триизопропил-1,4,7-триазациклононана не позволяет ему вытеснить  $N,N,N',N'$ -тетраметилэстандиаминный лиганд из  $\text{PdMe}_2(\text{tmeda})$ . Также не происходит образования новых химических соединений при смешении еще менее донорного и стерически загруженного 1,4,7-три( $n$ -толуолсульфонил)-1,4,7-триазациклононана с  $[\text{PtMe}_2(\text{SMe}_2)]_2$ ,  $\text{PdMe}_2(\text{tmeda})$ ,  $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ ,  $\text{PdCl}_2$ .

На примере ряда упомянутых соединений Pt(II) и Pd(II) показано, что реакции обмена донорных лигандов протекают быстрее в координационной сфере палладия, нежели платины, а также у металлов в органильном лигандном окружении, нежели в галогенидном. Для всех полученных комплексов определены оптимальные условия образования, условия и путь распада.

Комплекс диметилпалладия(II) с 1,4,7-триизопропил-1,4,7-триазациклононаном, который не удастся получить в ходе реакции обмена лигандов, был синтезирован по реакции алкилирования соответствующего дихлоридного комплекса (схема 6).



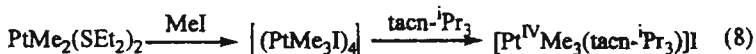
## 2. Реакция окислительного присоединения метилиодида и протона к комплексам платины(II) на основе 1,4,7-триазациклононана

Для синтеза целевых соединений триметил- и диметилгидридоплатины(IV) и -палладия(IV), стабилизированных триазациклононовыми лигандами, были использованы реакции окислительного присоединения электрофильных реагентов к соответствующим комплексам двухвалентных металлов с указанными лигандами. Анализ возможности и условий протекания подобных процессов представляет и самостоятельный интерес с точки зрения их реализации в реальных или потенциальных каталитических циклах, включающих стадии окислительного присоединения и восстановительного элиминирования с изменением степеней окисления платины и палладия от +2 до +4. Изучение данных реакций проводилось поэтапно, начиная с синтеза более стабильных соединений: сначала платины, затем палладия, прежде галогенидных, далее алкильных.

Добавление метилиодида к смеси, содержащей продукты реакции обмена лигандов между  $\text{tacn-}^i\text{Pr}_3$  с  $[\text{PtMe}_2(\text{SMe}_2)]_2$  не приводило к образованию комплекса триметилплатины с 1,4,7-триазациклононаном (схема 7) в связи с осуществлением более быстрых конкурирующих реакций. Вместе с тем,

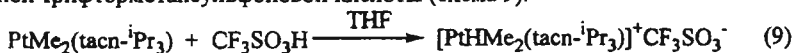


получены спектральные свидетельства образования комплекса  $[\text{PtMe}_3(\text{tasp-}^i\text{Pr}_3)]\text{I}$  при обратном порядке смешения реагентов – добавлении триазилиганда к продукту взаимодействия  $[\text{PtMe}_2(\text{SEt}_2)_2]$  с  $\text{MeI}$  (8).



Скорее всего, стерическая загруженность триазициклононанового лиганда является в данном случае препятствием для реакции с этим электрофилом. Иным оказалось поведение рассмотренного комплекса диметилплатины в отношении протонодоноров.

Под действием небольшого избытка трифторметансульфоновой кислоты на получающийся непосредственно в реакционной смеси методом обмена лигандов комплекс диметил(1,4,7-триизопропил-1,4,7-триазициклононан)платины(II) происходит мгновенное и полное его превращение в катионную липофильную гидридную частицу  $[\text{PtHMe}_2(\text{tasp-}^i\text{Pr}_3)]^+$ , противоионом к которой служит находящийся в растворе анион трифторметансульфоновой кислоты (схема 9).

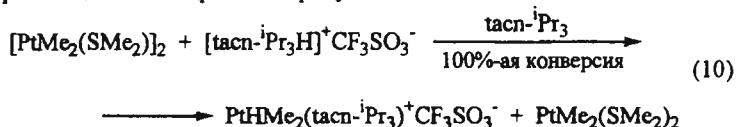


Целевой комплекс диметилгидридоплатины(IV) был однозначно охарактеризован методом ЯМР-спектроскопии. Особенностью изученной системы является наличие в спектре ЯМР- $^1\text{H}$ , снятом вскоре после добавления кислоты, двух близко расположенных резонансных сигналов  $\text{Pt-H}$ , характеризующихся также очень близкими по значению константами расщепления; спустя сутки один из сигналов исчезает. Обсуждаются две версии, объясняющие наблюдаемое явление. Первая связана с принадлежностью высокопольных сигналов двум поворотным изомерам  $[\text{PtHMe}_2(\text{tasp-}^i\text{Pr}_3)]^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ . Их существование может быть связано как с заторможенным вращением вокруг  $\text{C-N}$  связей изопропильных групп, так и различным расположением метиленовых групп кольца лиганда. Вторая версия предполагает первоначальное образование сольватоконплекса платины с ТГФ, например,  $[\text{PtMe}_2(\text{H})(\eta^2\text{-tasp-}^i\text{Pr}_3)(\text{THF})]^+$ , с последующим вытеснением молекулы координированного растворителя третьим атомом азота  $\text{tasp}$ .

Проведенные дополнительно квантово-химические расчеты не подтверждают жизнеспособность первой гипотезы: хотя возможность образования нескольких конформационных изомеров в условиях проведения реакции с необходимой разницей в энергии (1-9 ккал/моль) и существует, барьеры переходов между конформационными изомерами  $[\text{PtMe}_2\text{H}(\text{tasp-}^i\text{Pr}_3)]^+$  (~3-8 ккал/моль) недостаточно высоки для отдельного наблюдения изомеров в течение столь длительного времени.

Впервые предложена более простая процедура получения алкилгидридов платины(IV), предполагающая использование в роли протонирующего агента аммонийной соли циклического лиганда и его действие на тривиальный

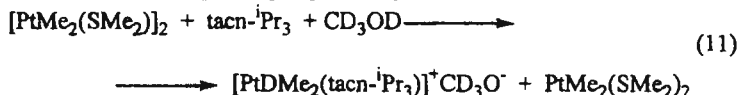
диалкилсульфидный комплекс Pt(II), минуя стадию выделения высокореакционноспособного диметильного соединения Pt(II) с хелатирующим лигандом. В присутствии свободного лиганда осуществляется 100%-ая конверсия в целевой гидридный продукт:



В отсутствие свободного лиганда образования гидрида не наблюдается.

Реакцию (10) можно рассматривать как первый пример окислительного присоединения N-H связи иона третичного аммония к атому платины (II).

Протекание реакции переноса протона от атома азота протонированного  $\text{tacn-}^i\text{Pr}_3$  к атому платины позволяет сделать вывод о более высокой основности атома азота лиганда по сравнению с атомом платины в ее диметильном комплексе с триазациклононановым лигандом. Для количественной оценки основности центрального атома в диметилгидриде платины (IV) мы осуществили успешную попытку протонирования соответствующего диметильного комплекса Pt(II) столь слабой кислотой как метиловый спирт. Для этого реакция обмена лигандов была проведена непосредственно в дейтерометаноле, и было обнаружено, что диметильный комплекс платины с 1,4,7-триизопропил-1,4,7-триазациклононаном не фиксируется, а превращается в катионную частицу  $[\text{PtDMe}_2(\text{tacn-}^i\text{Pr}_3)]^+$ , противоионом к которой должен служить находящийся в растворе тридейтерометилат-анион:

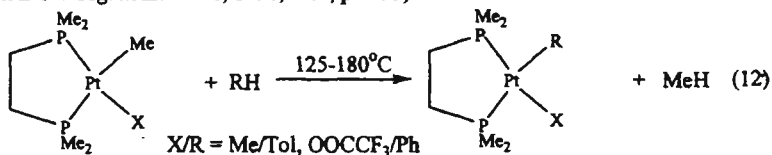


Из анализа результатов данного эксперимента, а также литературных данных, оказалось возможным провести: оценку фундаментальной для комплексов диметилплатины(II) с *fac*-хелатирующими лигандами величину основности атома металла. Расчет показывает, что в случае триазациклононановых лигандов она превышает величину в 14 ед. pK.

Сделанные нами теоретические предположения о стабилизации лигандами на основе 1,4,7-триазациклононана высоковалентных состояний платиновых металлов нашли также подтверждение в работах Puddephatt'a и сотр., выделивших, в частности,  $[\text{PtHMe}_2(\text{tacn})]^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ , которому приписывается самая высокая стабильность среди известных алкилгидридов Pt(IV) ( $T_{\text{разлож.}} = 196^\circ\text{C}$ ). Для описываемого в данной работе триизопропильного аналога,  $[\text{PtHMe}_2(\text{tacn-}^i\text{Pr}_3)]^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ , найдено, что он стабилен в растворенном состоянии в изолированном от окружающей среды сосуде при комнатной температуре в течение длительного времени (по крайней мере, месяца).

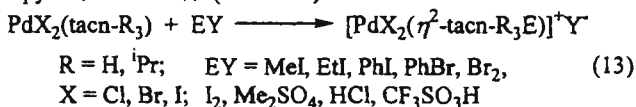
При нагревании  $[\text{PtHMe}_2(\text{tacn-}^i\text{Pr}_3)]^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-$  в течение 10 часов при  $80^\circ\text{C}$  наблюдается разложение комплекса с образованием металлической платины, неидентифицированных соединений, содержащих фрагмент  $\text{Pt}(\text{tacn-}^i\text{Pr}_3)$ , и

метана. Следов этана не обнаружено, что находится в согласии с предсказаниями выполненных нами квантово-химических расчетов. Таким образом, исходя из условий образования и направления разложения, полученный комплекс можно рассматривать в качестве модели интермедиатов, незафиксированных, но предполагаемых в ходе ряда реакций активации алканов. Например, переалкилирования атома платины в системе Roddick'a (Peters R.G., White S., Roddick D.M. *Organometallics*, 1998, v.17, p.4493):

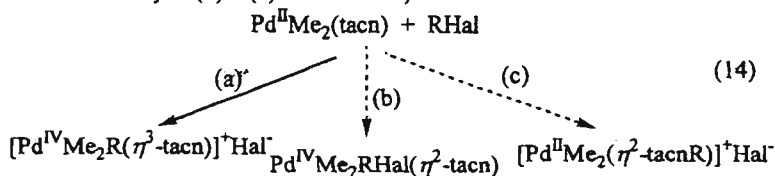


### 3. Реакции комплексов дигалогено(таcn)палладия(II) с алкилирующими реагентами и галогенами

Нуклеофильность атома палладия в дигалогенидных комплексах палладия(II)  $\text{PdX}_2(\text{tacn})$  ( $\text{X} = \text{Cl, Br, I}$ ),  $\text{PdCl}_2(\text{tacn-}^i\text{Pr})$  оказалась недостаточно высокой, по сравнению с нуклеофильностью атома азота в указанных соединениях, для выделения продуктов окислительного присоединения электрофильных и протонодонорных реагентов по атому металла. В тех случаях, когда реакция протекала, атака осуществлялась по атому некоординированного азота хелатирующего лиганда (схема 13).



Введение к атому палладия электронодонорных алкильных групп должно вести к повышению нуклеофильности металлоцентра и повышению стабильности продуктов окислительного присоединения по атому палладия(II). Хелатирующий лиганд в них мог выступать в качестве двух- или трехдентатного (соответственно пути (b) и (a) на схеме 14).



Выяснено, что при действии метил- и этилиодида на комплекс диметилпалладия(II) с 1,4,7-триазаиклононаном образуются соединения триалкилпалладия(IV), содержащие координированный к атому металла всеми тремя донорными атомами лиганд, а иодид-ион располагается во внешней сфере металлокомплексов (направление (a), схема 14). Строение выделенных в

индивидуальном виде соединений было установлено методами ЯМР на ядрах водорода и углерода, двумерной ЯМР-спектроскопии, масс-спектроскопии и элементного анализа. Образующийся побочно в ходе реакции комплекс  $\text{PdMeI}(\text{tmeda})$  был впервые охарактеризован методом рентгено-структурного анализа.

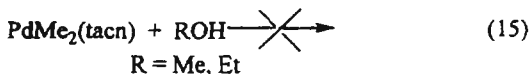
Оба комплекса  $[\text{PdMe}_2\text{R}(\text{tacn})]^+\text{I}^-$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$ ) практически нерастворимы в алканах, аренах и воде, крайне незначительно растворимы в ацетоне и алифатических спиртах, но чрезвычайно хорошо растворяются в полярном диметилсульфоксиде. Они неограниченно стабильны при комнатной температуре на открытом воздухе, а также в виде суспензии в воде, алканах и аренах, растворе в  $\text{DMSO-d}_6$ . При нагревании в твердом виде термическое разложение происходит для  $[\text{PdMe}_3(\text{tacn})]^+\text{I}^-$  при  $152\text{--}154^\circ\text{C}$ , а для  $[\text{PdMe}_2\text{Et}(\text{tacn})]^+\text{I}^-$  при  $170^\circ\text{C}$ . Таким образом, полученные соединения являются самыми стабильными на сегодняшний день комплексами триалкилпалладия(IV): известные соединения указанного класса с *N*-донорными лигандами разлагаются уже при кратковременном нагревании, а с сера- и кислородсодержащими лигандами стабильны при температурах не выше  $120^\circ\text{C}$ .

Нагревание раствора  $[\text{PdMe}_3(\text{tacn})]^+\text{I}^-$  в диметилсульфоксиде- $\text{d}_6$  в запаянной ампуле в течение 5 часов при  $140^\circ\text{C}$  привело к разложению комплекса, сопровождавшемуся выпадением черного осадка. Среди растворимых продуктов разложения был обнаружен этан, но не метан и не метилиодид. Предложено несколько путей осуществления разложения.

Проведенные эксперименты по окислительному присоединению органигалогенидов к комплексу диметилпалладия(II), и образование этана при разложении продуктов присоединения полностью отвечают схеме протекания реакций кросс-сочетания, что позволяет рассматривать выделенный комплекс  $[\text{PdMe}_3(\text{tacn})]^+\text{I}^-$  в качестве модели незафиксированного в такого типа процессах интермедиата (например, системы описанные исследовательской группой Catellani (Catellani M., Chiusoli G.P. *J.Organomet.Chem.*, 1988, v.346, p.C27; Catellani M., Chiusoli G.P., Castagnoli C. *J.Organomet.Chem.*, 1991, v.407, p.C30)).

Основываясь на данных квантовохимических расчетов, а также фактах успешного выделения стабильных комплексов диметилгидридоплатины(IV) и триалкилпалладия(IV), была предположена возможность выделения стабильных или детектирования умеренно стабильных алкилгидридов палладия(IV) в ходе реакции окислительного присоединения протона к комплексу диметилпалладия(II) с 1,4,7-триазациклононаном.

Однако, в отличие от ситуации, имевшей место для аналогичных соединений платины, попытка протонирования  $\text{PdMe}_2(\text{tacn})$  метанолом либо этанолом не увенчалась успехом: реакция между указанными соединениями не протекает.



Использование более сильного протонирующего агента, трифторметансульфоновой кислоты, показало протекание присоединения

протона не по атому металла, а по атому неkoordinированного азота лиганда (схема 16), что говорит о различии в их основности.



Проведенный дополнительно квантовохимический расчет показывает, что основность атома платины в комплексе  $\text{MMe}_2(\text{tacs})$  на 8-9 ед. рК превышает основность атома палладия. На основании наблюдаемого факта протонирования  $\text{PdMe}_2(\text{tacs})$  по атому азота, а также исходя из произведенных оценок основности атома платины в  $\text{PtMe}_2(\text{tacs-R}_3)$  ( $\text{R} = \text{H}, {}^i\text{Pr}$ ), становится возможным оценить основность атома палладия в  $\text{PdMe}_2(\text{tacs})$ . Ее значение должно лежать в интервале как максимум от 5 до 11 ед. рК. Таким образом, становится возможным выдвижение аргументированного предположения об успешном получении диметилгидридных комплексов палладия(IV) с менее основными *fac*-хелатирующими *N*-донорными лигандами, способными в то же время к столь же эффективной стабилизации высоковалентных состояний этих двух металлов.

#### 4. Геометрия и реакционная способность соединений платины и палладия с лигандами на основе 1,4,7-триазациклонона по данным квантовохимических методов

С привлечением расчетных методов квантовой химии стал возможным анализ строения и ряда других важных для понимания реакционной способности, но не полученных прямыми экспериментальными методами свойств впервые описанных в настоящей работе соединений платины и палладия. В работе использованы современные и хорошо зарекомендовавшие себя в описании геометрии и энергии металлокомплексов методы *ab initio* (RHF, MP2) и теории функционала плотности (DFT, функционалы BLYP, PBE).

С целью определить, насколько надежно они описывают геометрию изучаемых соединений, мы провели сравнение геометрии, оптимизированной выбранными методами с данными, полученными при помощи рентгеноструктурного анализа для комплексов  $\text{PdMe}(\text{tmeda})$  и  $\text{PdCl}_2(\text{tacs-}^i\text{Pr}_3)$ . Оказалось, что лучшими, с отклонением от геометрических параметров, полученных методом РСА, не более, чем на 1-3 процента, оказались методы MP2 и PBE. Исходя из того, что первый тип расчета занимает обычно в 10-50 раз больше времени, чем второй, для моделирования геометрии изучаемых соединений использовался, в основном, метод DFT (программа «Priroda», функционал PBE).

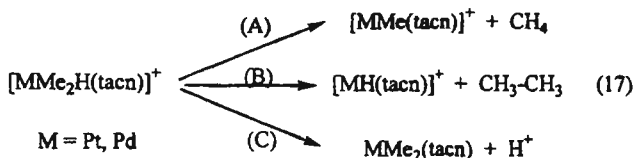
Хотя экспериментальных данных для сравнения значений рассчитываемых термодинамических параметров изученных реакций в работе получено не было, можно отметить, что зафиксированное методом РСА пространственное строение  $\text{PdCl}_2(\text{tacs-}^i\text{Pr}_3)$  отвечает, по результатам расчетов, наиболее стабильному конформеру (энергия Гиббса остальных конформеров на 1-8 ккал/моль выше).

В результате проведенного теоретического исследования была оптимизирована геометрия и рассчитана энергия всех конформационных

изомеров комплексов  $\text{PtMe}_2(\text{tacn-R}_3)$ ,  $[\text{PtMe}_2\text{H}(\text{tacn-R}_3)]^+$  ( $\text{R} = \text{H}, {}^i\text{Pr}$ ) и палладия  $\text{PdX}_2(\text{tacn})$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{Me}$ ),  $\text{PdCl}_2(\text{tacn-}^i\text{Pr}_3)$ ,  $[\text{PdMe}_2\text{R}(\text{tacn})]^+$  ( $\text{R} = \text{H}, \text{Me}, \text{Et}$ ), различающихся расположением изопропильных групп, некоординированных атомов азота и этиленовых мостиков кольца триазиациклононанового лиганда.

В комплексах двухвалентных металлов реализуется характерное для двухвалентных платины и палладия плоско-квадратное расположение лигандов вокруг центрального атома. Атомы четырехвалентного металла находятся в октаэдрическом окружении. Длины однотипных связей напротив различных заместителей изменяются в полном соответствии с эффектом «транс-влияния». Обнаруживается близость геометрических параметров комплексов  $\text{PtMe}_2(\text{tacn})$  и  $\text{PdMe}_2(\text{tacn})$ , характерная для 4d- и 5d-элементов вследствие лантанидного сжатия.

Расчеты энергии реакций восстановительного элиминирования от изученных комплексов металлов в степени окисления (IV) показали, что процессы восстановительного элиминирования метана (А), этана (В) и протона (С) являются термодинамически невыгодными (схема 17).



Исключение составляет слабозотермичное по данным части расчетных методов элиминирование метана от алкилгидридных комплексов палладия, что, однако, не исключает возможности существования исходного комплекса в растворах соответствующего алкана в равновесии с продуктами отщепления. Восстановительное элиминирование метана оказывается на  $\sim 5\text{-}6$  ккал/моль для платины и  $\sim 7$  ккал/моль термодинамически более выгодным, чем этана. Устойчивость частиц  $[\text{MMe}_2\text{H}(\text{tacn})]^+$  к восстановительному элиминированию метана на 29-32 ккал/моль выше для платины, чем для палладия, что соответствует известным экспериментальным данным о большей стабильности алкилгидридов платины (IV) по сравнению с таковыми для палладия.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработана новая методика синтеза 1,4,7-триазациклононана из этилендиамина и диэтанолamina.
2. Подобраны оптимальные условия осуществления реакций обмена лигандов в диэтил- и диметилсульфидных (платина), ацетонитрильных и тетраметилэтилендиаминовых (палладий) комплексах на 1,4,7-триазациклононан и его 1,4,7-триизопропилное производное. В случае ряда равновесных процессов оценены константы равновесия лигандного обмена. Получены новые диметильные и дигалогенидные (галоген = хлор, бром, иод) комплексы платины (II) и палладия (II) с 1,4,7-триазациклононановым и 1,4,7-триизопропил-1,4,7-триазациклононановым лигандами. Показано, что реакции обмена лигандов в изученных диэтил- и диметилсульфидных (платина), ацетонитрильных и тетраметилэтилендиаминовых (палладий) комплексах платины и палладия не протекают с 1,4,7-три(*n*-толуолсульфонил)-1,4,7-триазациклононаном.
3. Осуществлены реакции окислительного присоединения протона и иодметана к комплексам диметилплатины(II) с лигандами на основе 1,4,7-триазациклононана. Получен новый стабильный диметилгидрид платины(IV), отличающийся повышенной липофильностью.
4. Осуществлены реакции окислительного присоединения различных электрофильных реагентов к диметильным комплексам палладия(II) на основе 1,4,7-триазациклононана, их реакционная способность сопоставлена с таковой аналогичных комплексов дигалогенопалладия(II). Получены новые триалкильные комплексы палладия(IV), характеризующиеся наибольшей термической стабильностью среди известных аналогов.
5. Экспериментально подтверждена теоретически спрогнозированная ранее способность лигандов ряда 1,4,7-триазациклононана к стабилизации диметилгидрида платины(IV) и триметилпалладия(IV).
6. С использованием методов квантовохимического моделирования рассчитана геометрия синтезированных соединений платины и палладия, оценены относительная способность катионных комплексов диметилгидридоплатины(IV) и -палладия(IV) с 1,4,7-триазациклононаном к восстановительному элиминированию метана, этана и протона, а также основность атомов платины(II) и палладия(II) в их диметильных комплексах с 1,4,7-триазациклононаном.

2-

**Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:**

1. Собанов Ан.А., Ведерников А.Н., Соломонов Б.Н. Синтез и взаимные превращения комплексов палладия(II) и палладия(IV) с 1,4,7-триазациклононановым лигандом / Тез. докл. VI Всеросс. конф. по металлорг. химии.– Москва.– 1999.– С. 132.
2. Sobanov An.A., Vedernikov A.N., Dyker G., Solomonov B.N. New Cationic Lypophilic Hydridodimethylplatinum(IV) Complex with 1,4,7-triisopropyl-1,4,7-triazacyclononane as a Potential Intermediate in C-H Bond Activation. / Abstr. pap. International Conference «Reaction Mechanisms and Organic Intermediates».– Saint-Petersburg.– 2001.– P. 206.
3. Sobanov An.A., Vedernikov A.N., Dyker G., Solomonov B.N. First Stable Trialkylpalladium (IV) 1,4,7-triazacyclononane Stabilized Complexes as a Models for Study of Alkylation of Organopalladium (II) Compounds. / Abstr. pap. International Conference «Reaction Mechanisms and Organic Intermediates».– Saint-Petersburg.– 2001.– P. 207.
4. Sobanov An.A., Vedernikov A.N., Dyker G., Henkel G. X-ray Crystal Structure of Iodomethyl(N,N,N',N'-tetramethylethanediamine)palladium(II). / Acta Cryst., Sect. C.– 2001. (In press, manuscript ref. num. BM1467).
5. Собанов Ан.А., Ведерников А.Н., Дюкер Г., Соломонов Б.Н. Образование стабильного катионного диметилгидрида платины(IV) в реакции комплекса тетраметил-бис-(μ-диметилсульфид)диплатины(II) с  $(\text{tacsu-i-Pr}_3)\text{H}^+\text{SO}_3\text{CF}_3^-$   $[(\text{tacsu-i-Pr}_3)]^-$  - 1,4,7-триизопротил-1,4,7-триазациклононан]. Первый пример окислительного присоединения связи N-H к комплексу платины(II) / ЖОХ.– 2001.– Т.71. (В печати, пер. № 1253).



Лицензия № 020404 от 6.03.97 г.

Подписано в печать 25.07.2001.

Бумага писчая.

тм уч.-изд.л.

Печать RISO.

Тираж 100 экз.

Формат 60х84 1/16.

0,93 усл.печ.л.

Заказ 226

Офсетная лаборатория Казанского государственного  
технологического университета

420015, Казань, К.Маркса, 68